

Original document

ABC triblock methacrylate polymers

Publication number: JP7503990 (T)

Publication date: 1995-04-27

Also published as:

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- international: C08F293/00; C08F297/00; C08F297/02; C08L53/00; C08F293/00; C08F297/00; C08L53/00; (IPC1-7): C08F293/00; C08F297/02

- European: C08F293/00B; C08L53/00

Application number: JP19930514901 19930212

Priority number (s): WO1993US01277 19930212; US19920838165 19920220

US5219945 (A)

WO9317057 (A1)

EP0626977 (A1)

EP0626977 (B1)

DE69312057 (T2)

[View INPADOC patent family](#)[View list of citing documents](#)

Abstract not available for JP 7503990 (T)

Abstract of corresponding document: **US 5219945 (A)**[Translate this text](#)

This application discloses linear methacrylic ABC triblock polymers in which the composition of each of the three blocks is different and wherein at least one of the blocks is hydrophobic and at least one of the blocks is hydrophilic.

The EPO does not accept any responsibility for the accuracy of data and information originating from other authorities than the EPO; in particular, the EPO does not guarantee that they are complete, up-to-date or fit for specific purposes. Description not available for **JP 7503990 (T)**

Description of corresponding document: **US 5219945 (A)**[Translate this text](#)

BACKGROUND OF THE INVENTION

This application discloses a linear methacrylic ABC triblock polymer, having at least one hydrophobic block and one hydrophilic block, in which the composition of each of the three blocks is different.

A variety of ABC triblock polymers, in which the chemical constitution of each polymeric block differs from the other two, have been described in the literature. Generally, they have been prepared by anionic polymerization. The ABC triblock polymers of the art have been found to be useful as elastomeric materials, for example in design of automobile bumpers. Some of these ABC triblock polymers contain a hydrophilic block but, of these, none are prepared exclusively with methacrylates.

Int. Application No. PCT/Fr90/00514, published on Jan. 24, 1991 as WO 91/00874 (same as European Patent Application EP 408429, Jan. 16, 1991), discloses triblock ABC copolymers wherein A and C can be an acrylic, vinyl aromatic, methacrylic, or maleimide block, where B is an acrylic, vinyl aromatic or methacrylic block, and where at least one of A and C is selected from a different class from that of the B block. Thus, all three blocks cannot be methacrylic.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-503990

第3部門第3区分

(43)公表日 平成7年(1995)4月27日

(51)Int.Cl.*
C 08 F 293/00
297/02

識別記号
MRC
MRD

序内整理番号
7308-4J
7308-4J

F I

審査請求 未請求 予審査請求 有 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-514901
(22)出願日 平成5年(1993)2月12日
(85)翻訳文提出日 平成6年(1994)8月19日
(86)国際出願番号 PCT/US93/01277
(87)国際公開番号 WO93/17057
(88)国際公開日 平成5年(1993)9月2日
(31)優先権主張番号 838, 165
(32)優先日 1992年2月20日
(33)優先権主張国 米国(US)
(81)指定国 E P (AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), JP

(71)出願人 イー・アイ・デュポン・ド・ヌムール・
アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州19898ウイル
ミントン・マーケットストリート1007
(72)発明者 ディックター, アイラ・バーナード
アメリカ合衆国デラウェア州19810ウイル
ミントン・ジェフリーロード1036
(72)発明者 ハートラー, ウォルター・レイモンド
アメリカ合衆国ペンシルベニア州19348ケ
ネツトスクエア・パークーズビルロード
1375
(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ABCトリブロックメタクリレートポリマー

(57)【要約】

本願は、3つのブロックの各々の組成が異なりそして
該ブロックの少なくとも1つが疎水性であり且つ該ブロ
ックの少なくとも1つが親水性である線状メタクリル
ABCトリブロックポリマーを開示する。

請求の範囲

1. 3つのブロックの各々の組成が異なり、そして少なくとも1つの親水性ブロックと少なくとも1つの疏水性ブロックを有する、構造メタクリルABCトリプロックポリマー。
2. "B"ブロックは、有意味な量の"A"及び"C"ブロックの成分を含んでいない。請求の範囲1に記載のメタクリルABCトリプロックポリマー。
3. 既ブロックの2つ又は3つすべてが相互に非混和性である、請求の範囲2に記載のメタクリルABCトリプロックポリマー。
4. A及びCブロックが親水性であり、Bブロックが親水性であるか、又はBブロックが親水性であり、A及びCブロックが疏水性である、請求の範囲1又は2に記載のメタクリルABCトリプロックポリマー。
5. A及びCブロックが剛性においてCブロックと異なる、請求の範囲1又は2に記載のメタクリルABCトリプロックポリマー。
6. A及びCブロックが、ガラス転移温度においてBブロックと異なる、請求の範囲1又は2に記載のメタクリルABCトリプロックポリマー。
7. A及びCブロックが極性においてBブロックと異なる、請求の範囲1又は2に記載のメタクリルABCトリプロックポリマー。
8. ブロックの各々が、メタクリルホモポリマー又はその塩又は構状メタクリルランダムコポリマー又はその塩を含んで成る、請求の範囲1に記載のメタクリルABCトリプロックポリマー。
9. トリプロックポリマーを構成するのに使用することができるモノ

エルエチルメタクリレート-トーカー-エトキシトリエチレングリコールメタクリシート)、ボリ(メタクリル酸- α -2-フェニルエチルメタクリレート- β -メトキシポリエチレングリコールメタクリレート)及びボリ(メタクリル酸- α -メチルメタクリレート- β -2-フェニルエチルメタクリレート-トーカー-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ボリ- α -2- β -ヒドロキシエチルイソブチレート(メトキシポリエチレングリコール400メタクリレート)- β -2-フェニルエチルメタクリレート-トーカー-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ボリ(メタクリル酸- α -2-フェニルエチルメタクリレート- β -2-エトキシエチルメタクリレート)、ボリ(メタクリル酸- α -2-ベンジルメタクリレート- β -2-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)及びボリ(メタクリル酸- α -ベンジルメタクリレート-トーカー-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)から選ばれる、請求の範囲1又は2に記載のABCトリプロックポリマー。

1.3. 親水の範囲1.2に記載のトリプロックポリマーのアルカリ金属。

1.4. ボリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート- α -メチルメタクリレート- β -2-フェニルエチルメタクリレート- β -エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ボリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート- α -メチルメタクリレート- β -2-フェニルエチルメタクリレート- β -エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)及びボリ(2-ジメチルアミノエチ

マーは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、1-エトキシ-1-ブロビルメタクリレート、グリシンカルメタクリレート、2-トリメチルシリキシエチルメタクリレート、2-2-2-トリフルオロエチルメタクリレート、4-(テトラヒドロ-2-ビラニルオキシ)ベンジルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、エトキシトリエチレングリコールメタクリシート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシエトキシエチルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリシート、ヨートリメトキシシリルブロビルメタクリレート、アリルメタクリシート、オクチルメタクリレート、メトキシボリエチレングリコールメタクリシート、エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロビラニルメタクリレート、2-ブチルメタクリシート及び2-ジメチルアミノエチルメタクリレートから各々選ばれる、請求の範囲1又は2に記載のABCトリプロックポリマー。

1.5. ボリ(メタクリル酸- α -2-フェニルエチルメタクリレート- β -2-エトキシトリエチルアミノエチルメタクリレート- γ -エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)を含んで成る、請求の範囲1又は2に記載のABCトリプロックポリマー。

1.6. ボリ(メトキシボリエチレングリコールメタクリレート- α -2-フェニルエチルメタクリレート- β -エトキシトリエチレングリコールメタクリシート)を含んで成る、請求の範囲1又は2に記載のABCトリプロックポリマー。

1.7. ボリ(メタクリル酸- α -2-フェニルエチルメタクリレート- β - β -ブチルメタクリレート)、ボリ(メタクリル酸- α -2-フェニル

ルメタクリシート- β -2-フェニルエチルメタクリレート- α -エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)から選ばれる、請求の範囲1又は2に記載のABCトリプロックポリマー。

1.8. 請求の範囲1.4に記載のトリプロックポリマーの並列。

1.9. ボリ(メタクリル酸- α -メチルメタクリレート- β -2-ジメチルアミノエチルメタクリレート)及びボリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート- β -2-フェニルエチルメタクリレート)から選ばれる、請求の範囲1又は2に記載のABCトリプロックポリマー。

1.10. 請求の範囲1.6に記載のトリプロックポリマーのアルカリ金属。

1.11. 請求の範囲1.8に記載のトリプロックポリマーの並列。

1.12. 請求の範囲1.9に記載のトリプロックポリマーのアルカリ金属。

明　　書

ABCトリブロックメタクリレートポリマー

発明の背景

本発明は、少なくとも1つの親水性ブロックと1つの親水性ブロックを有し、3つのブロックの各々の組成が異なる複合構造である。複合メタクリルルムABCトリブロックポリマーを開示する。

各ポリマーブロックの化学的構造が他の2つとは異なる種々の大旨なトリブロックポリマーが文献に記載されている。一般に、それらはアニオン重合により製造された。高分子量分析のABCトリブロックポリマーは、例えば自動車のバンパーの設計において、弹性材料として有用であることが見いだされた。これらのABCトリブロックポリマーのあらものは、親水性ブロックを含むが、これらのどれもメタクリレートのみにより製造されたものではない。

WO 91/00874として1991年1月24日に公開された国際出願PCT/Fr90/00514(1991年1月16日ヨーロッパ特許出願 EP 400429と同じ)は、A及びCがアクリル、ビニル芳香族、メタクリル又はメレイミドブロックであることが、Bはアクリル、ビニル芳香族又はメタクリルブロックでありそしてAとCの少なくとも1つはBブロックのクラスとは異なるクラスから選ばれる、トリブロックABCコポリマーを開示している。かくして、3つのブロックのすべてがメタクリルであることはできない。

本明細書でその内容を記載する代わりに引用してここに挙げる米国特

許第4,417,034号は、包括的にブロックポリマーを製造するGTP法を包含するが、組成物フレームは“リビング”(シリルケチニアセタールー末端)ポリマーであって、本明の“クエンチド”ブロックポリマーではない。

D. Y. Sogah, W. R. Hartley, O. W. Webster, G. M. Cohen, *Macromolecules*, 1987, 30, 1473は、ABCトリブロックポリマー(親水性ブロックを持たない)、ポリ(メチルメタクリレート-ラーブルメタクリレート-ビーアクリルメタクリレート)を開示している。

G. Reiss, M. Schlienger, S. Marti, *J. Macromol. Sci. - Phys.*, 1980, B17, 355は、2つの水素ポリマー、ポリ(ステレン)及びポリ(メチルメタクリレート)及びABCトリブロックポリマー、ポリ(ステレン-エーテル-ブレーン-2-メチルメタクリレート)の3成分系ブレンドを開示している。

G. S. Fielding-Russell, P. S. Pileggi, *Polymer*, 1977, 18, 859は、親水性ブロックを有するABCトリブロックポリマー、ポリ(ステレン-ビーグラジエン-ヒー-2-ビニルビリジン塩酸塩)を開示している。

H. Ohnishi; T. Shimohira; H. Tanisugi; I. Kudose; T. Kotaka, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 1968, 46(3), 289-296, ABCトリブロックブタジエン-ステレン-ビニルビリジン及び第四級化したポリマーの聚集学的研究。

R. Comesu et al., *Nucl. Med. Biol.*, 1980, 321-329は、“ヒドロキシエチルメチルアクリレートとメチルメタクリレートのDTPA修飾ランダムコポリマーとモノクローナル抗体のコンジョゲーション”を述べている。

本発明の要約

3つのブロックの各々の組成が異なりそして少なくとも1つの親水性ブロックと少なくとも1つの親水性ブロックを有する複合メタクリルルムABCトリブロックポリマーが開示される。詳しくは、メタクリルルムABCトリブロックポリマーの“A”ブロックは、有機溶媒の“A”及び“C”ブロックの成分を含有していない。各ブロックは、確実に、特定のタイプの官能基、例えば酸又は塩基を有する1種又は1種より多くのモノマーを低レベルで含有している。これらの結果の官能基は、ブロック上の官能基とは異なっていてよい。

開示されたメタクリルルムABCトリブロックポリマーの例は、A及びBブロックが親水性でありそしてCブロックが疎水性であるか、又はAブロックが親水性でありそしてA及びCブロックが疎水性であるものである。他のものは、ブロックの2つ又は3つのすべてが相互に非互溶性(immiscible)なものである。本明のABCトリブロックポリマーは、アニオン重合又はグループトランスファー重合(group transfer polymerization)のようなリビング重合方法を用いて3種の異なるメタクリルシート又はメタクリレートの組み合わせの逐次重合により製造することができる。

本明の課題と技術

アクリルモノマーのグループトランスファー重合は、特にメタクリレ

ートからルムABCトリブロックポリマーを製造するため特に有用な方法である。メタクリレートのABCトリブロックポリマーを製造するのにアニオン重合を使用することもできるけれども、アニオン重合は極めて低い温度の制約のため、グループトランスファー重合(GTP)よりも商業的に魅力が少ない。また、GTP法により許容されるある種の官能基は、アニオン重合中は許容されない。例えば、第一級及び/又は第二級アミン、エボキド及びアルキルハライドがそうであるがこれらに規定されるものではない。アニオン重合法は、M. Morton, *Anionic Polymerization: Principles and Practices*, Academic Press, New York, 1983及びJ. E. McGrath, 編, “Anionic Polymerizations: Kinetics, Mechanism and Synthesis”, American Chemical Society, Washington, DC, 1981, ACS Symposium Series No. 160, に記載されている。

本明のトリブロックポリマーの中、B及びCブロックは、少なくとも3ユニットのモノマーを含有しなければならずそしてブロックの各々は純粋メタクリルホモポリマー又は純粋メタクリルランダムコポリマーであることができる。各ブロックは、ポリマーの總重量の3~9.0重量%を含有することができる。

本明細書で記載されたABCトリブロックポリマーの独特且つ重要な性質は、3つのブロックの性質が類似していない場合に達成される。親水性度、酸性、ガラス転移温度又は硬度のような性質において、B(中

b-エトキシトリエテレンダムカルメタクリレート)である。

ポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-ヘローメチルメタクリレート-カルボフェニルエチルメタクリレート-ヘローエトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-ヘローメチルメタクリレート-カルボフェニルエチルメタクリレート-ヘローメタクリル酸-ヘローエトキシトリエチレングリコールメタクリレート)及びポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-カルボフェニルエチルメタクリレート-ヘローエトキシトリエチレングリコールメタクリレート)は、試験によりそれらの構成化することができる。

本発明のABCトリプロックポリマーを構成するに使用することができるモノマーの選択の例は、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、1-エトキシユーブロビルメタクリレート、グリジジルメタクリレート、2-トリフォメチルシリオキシエチルメタクリレート（董合の後深難藻を培養して2ヒドロキシエチルメタクリレートを形成することができる）、2、2、2-トリフルオロエチルメタクリレート、4-(テトラヒドロ-2-ビラニルオキシ)ベンジルメタクリレート、〔董合の後深難藻を培養してオードロキシベンジルメタクリレートとすることができる〕、ラウリルメタクリレート、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシエトキシエチルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリシート、オクサルメタクリレート。

リレート、エトキシボリエチレングリコールメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、2-ヒドロビラニルメタクリレート（歯科の歯保護膜を除去してメタクリル酸を形成することができる）、ヒグマチルメタクリレート（歯科の歯保護膜を除去してメタクリル酸を形成することができる）及び2-ジメチルアミノエチルメタクリレートである。

各ブロックは、界面での特定の化学的結合のために、カルボン酸、アミン、アルコール又はエポキシドのような官能基を有する少量のモノマーを含有することができる。(Bブロックに3個のC(=O)O基を有するエチレン glycidyl ether)。

好みしいトリプロックポリマーには、ボリ（メタクリル酸ヒドロキシエチルエチルメタクリレート-ヒドロキシメチルアミノエチルメタクリレート-ヒドロキシトリエチレングリコールメタクリレート）、ボリ（メトキンボリエチレングリコールメタクリレート-ヒドロキニルエチルメタクリレート-ヒドロキシトリエチレングリコールメタクリレート）、ボリ（メタクリル酸ヒドロキシメチルメタクリレート-ヒドロキシメチルアミノエチルメタクリレート）及びボリ（2-ヒドロキシメチルアミノエチルメタクリレート）ヒドロキニルエチルメタクリレート-ヒドロキシメタクリル酸が挙げられる。

本発明のABCトリブロックポリマーは、表面変性に有用である。本発明のABCトリブロックポリマーは、空気-液体界面、固体-液体界面、液体-液体界面及び液体-固体界面で活性であるようにデザインすることができる。例えば、既報のトリブロックポリマーは、生物学的表面の変性に有用である。ABCトリブロックポリマーは、繊維表面の

性に使用することもでき、それにより安定な分散液が得られる。トリプロックポリマーは、有機媒体、水性媒体、又は水性一有機媒体混合物中の顔料のための優れた分散剤も提供する。かくして、ポリ(メタクリル酸- α -2-フェニルエチルメタクリレート- β -エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)は、水酸化カリウムによりメタクリル酸単位の中和の後、水中又は有機揮発溶媒を含有する水中的カーボンブラックのための優れた分散剤である。本発明の較る種のA B Cトリプロックポリマーの界面活性は、ポリマープレンドの相溶化剤及び液体の分散のための安定化剤としてそれを使用することも可能とする。

寒夜

寒林集

ボリ（メタクリル酸 [5.6モル%]）～ヒドロキシカルボン酸 [2.2モル%]の混合

THF 2.50 mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシリキシ-2-メチル-1-ブロベン3、4.8 g (4.04 mL, 2.03ミリモル)、テトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート (THF中0.04M) 1.0 mL及びビス(ジメチルアミノ)メチルシラン0.8 g (1.0 mL, 0.8ミリモル)の溶液を10分間攪拌した。次いで、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート(アルゴン下に乾燥性アルミニナのカラムに通すことにより精製した)4.4.5 g (4.3.6 mL, 2.61ミリモル)及びビス(ジメチルアミノ)メチルシラン0.6 g (1.0 mL, 0.6ミリモル)の混合物を開始した。蒸留の際、反応混合物の濃度は51°C以上昇した。混合物のすべてを添加し、そして濃度が下がり始め

た後、2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）19.6 g (19.4 mL, 1.03 モリモル) 及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン 0.8 g (1.0 mL, 6 ミリモル) の混合物の添加を開始した。添加中、温度は 5.6 ℃ で上昇した。添加が完了しをして温度が下がり始めたとき、ローブチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）14.7 g (16.4 mL, 1.03 モリモル) 及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン 0.8 g (1.0 mL, 6 ミリモル) の混合物を添加漏斗から添加した。添加中、温度は 5.7 ℃ で上昇した。添加による溶液のアリクォートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。反応を停止させる（*quench*）ためにメタノール 1.5 mL の添加の後、メタノール中に沈殿させ、続いで減圧下に沈殿を乾燥すると、ポリ（テトラヒドロピラニルメタクリレート [5.6 モル %] - b - 2-フェニルエチルメタクリレート [2.2 モル %] - ローブチルメタクリレート [2.2 モル %]) 4.2.8 g が得られた。ゲルパーキューションクロマトグラフィー（GPC）による分析は、 $M_n = 4310$ 、 $M_w = 4500$ 、 $M_w/M_n = 1.05$ を示した。ポリマーを真空オーブン内で 130 ℃ で 20 時間加熱して、テトラヒドロピラニルエステル基を分解して、ポリ（メタクリル酸 [5.6 モル %] - b - 2-フェニルエチルメタクリレート [2.2 モル %] - ローブチルメタクリレート [2.2 モル %]) 3.0 g が得られた。¹H-NMR による生成物の分析は、テトラヒドロピラニルエステルが存在しないことを示した。

実験例 2

1.5 mL の添加の後、メタノール中に沈殿させ、続いで減圧下に沈殿を乾燥すると、ポリ（テトラヒドロピラニルメタクリレート [5.6 モル %] - b - ローブチルメタクリレート [2.2 モル %] - b - 2-フェニルエチルメタクリレート [2.2 モル %]) 4.1.5 g が得られた。GPC による分析は、 $M_n = 4600$ 、 $M_w = 4850$ 、 $M_w/M_n = 1.08$ を示した。ポリマーを真空オーブン内で 130 ℃ で 20 時間加熱して、テトラヒドロピラニルエステル基を分解して、ポリ（メタクリル酸 [5.6 モル %] - b - ローブチルメタクリレート [2.2 モル %] - b - 2-フェニルエチルメタクリレート [2.2 モル %]) 2.9 g が得られた。¹H-NMR による生成物の分析は、テトラヒドロピラニルエステルが存在しないことを示した。

実験例 3

ポリ（メタクリル酸 [5.7 モル %] - カーボン-2-フェニルエチルメタクリレート [2.3 モル %] - ローブチルメタクリレート [3.0 モル %] ）の製造

THF 1.20 mL 中の 1-メチキシ-1-トリメチルシリキ-2-メチル-1-ブロベン 1.8 g (2.26 mL, 1.1.2 ミリモル)、テトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート (THF 中 0.04 M) 0.6 mL 及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン 0.8 g (1.0 mL, 6 ミリモル) の溶液を 10 分間放置した。次いで、ローブチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）11.1 g (12.4 mL, 7.8 モリモル) 及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン 0.8 g (1.0 mL, 6 ミリモル) の混合物を添加漏斗から添加した。添加中、反応混合物の温度は

ポリ（メタクリル酸 [5.6 モル %] - b - ローブチルメタクリレート [2.2 モル %] - b - 2-フェニルエチルメタクリレート [2.2 モル %] ）の製造

THF 2.50 mL 中の 1-メチキシ-1-トリメチルシリキ-2-メチル-1-ブロベン 3.8 g (4.1 mL, 2.0 モリモル)、テトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート (THF 中 0.04 M) 1.0 mL 及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン 0.8 g (1.0 mL, 6 ミリモル) の溶液を 10 分間放置した。次いで、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）4.4.5 g (4.3.5 mL, 2.61 モリモル) 及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン 0.8 g (1.0 mL, 6 ミリモル) の混合物を添加した。添加の間、反応混合物の温度は 5.0 ℃ で上昇した。混合物のすべてを添加しをして温度が下がり始めた後、ローブチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）14.7 g (16.4 mL, 1.03 モリモル) 及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン 0.8 g (1.0 mL, 6 ミリモル) の混合物を添加漏斗から添加した。添加中、温度は 4.9 ℃ から 5.5 ℃ で上昇した。添加が完了しをして温度が下がり始めた後、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）19.6 g (19.4 mL, 1.03 モリモル) 及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン 0.8 g (1.0 mL, 6 ミリモル) の混合物を添加漏斗から添加した。添加中、温度は 5.4 ℃ から 5.7 ℃ で上昇した。¹H-NMR による溶液のアリクォートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。反応を停止させるためにメタノ

ル 1.5 mL の添加の後、メタノール中に沈殿させ、続いで減圧下に沈殿を乾燥すると、ポリ（テトラヒドロピラニルメタクリレート [5.6 モル %] - b - ローブチルメタクリレート [2.2 モル %] - b - 2-フェニルエチルメタクリレート [2.2 モル %]) 6.4 g (6.3 mL, 3.3 モリモル) 及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン 0.8 g (1.0 mL, 6 ミリモル) の混合物を添加漏斗から添加した。添加中、温度は 3.6.5 ℃ から 4.1 ℃ で上昇した。添加が完了しをして温度が下がり始めたとき、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）2.4.7 g (2.4.2 mL, 1.43 モリモル) 及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン 0.8 g (1.0 mL, 6 ミリモル) の混合物を添加漏斗から添加した。添加の間、温度は 4.0 ℃ から 4.4 ℃ で上昇した。¹H-NMR による溶液のアリクォートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。反応を停止させるためにメタノール 1.5 mL の添加の後、メタノール中に沈殿させ、続いで減圧下に沈殿を乾燥すると、ポリ（テトラヒドロピラニルメタクリレート [5.7 モル %] - b - 2-フェニルエチルメタクリレート [1.9 モル %] - ローブチルメタクリレート [3.0 モル %]) 3.3.7 g が得られた。ポリマーを真空オーブン内で 13.8 ℃ で 2.5 日間加熱して、テトラヒドロピラニルエステル基を分解して、ポリ（メタクリル酸 [5.7 モル %] - b - 2-フェニルエチルメタクリレート [1.9 モル %] - ローブチルメタクリレート [3.0 モル %]) 2.3.7 g が得られた。¹H-NMR による生成物の分析は、テトラヒドロピラニルエステルが存在しないことを示した。

実験例 4

ポリ（メタクリル酸 [5.7 モル %] - カーボン-2-フェニルエチルメタクリレート [2.3 モル %] - ローブチルメタクリレート [3.0 モル %] ）の製造

リレート [2.5モル%] -6- エトキシトリエチレングリコールメタク
リレート [1.7モル%] の製造

THF 40 mL 中の 1-メトキシ-1-オトリメチルシリコキシ-2-メチル-1-プロパン 2.9 g (3.43 mL, 1.7 ミリモル) 及び テトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート (THF 中の 0.04 M) 0.5 mL の溶液に、トリメチルシリルメタクリレート 3.5.0 g (3.8.7 mL, 2.61 ミリモル) を添加した。添加の間、反応混合物の濃度はゆっくりと 3.3 °C に上昇した。重合の速度を増加させるために、追加のテトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート (THF 中 0.04 M) 0.5 mL を加えた。モノマーのすべてを添加した後、1 時間の間に濃度は濃度はゆっくりと 4.7 °C に上昇した。濃度が下がり始めると、2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 1.9.4 g (1.9.2 mL, 1.02 ミリモル) の添加を開始した。追加のテトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート (THF 中 0.04 M) 0.25 mL を加えた。添加の間、濃度は 4.2 °C から 4.4 °C に上昇した。添加が完了しもして濃度が下がり始めると、テトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート (THF 中 0.04 M) 0.25 mL を加え、そしてエトキシシリエチングリコールメタクリレート (ベンジルパニアツ、ワーリントンのボリサイエンス・インコーポレーテッドより入手し、アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 1.6.7 g (1.6.7 mL, 6.7.8 ミリモル) を添加量をから滴加した。わずかの濃度変化が観られたので、追加のテトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート (THF 中 0.04 M)

17. 7 g (18. 0 mL, 1.13ミリモル) 及びメチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)7. 5 g (8. 0 mL, 7.4. 8ミリモル) の混合物を添加した。添加の間、反応混合物の温度は28°Cから38°Cに上昇した。モノマーのすべてを添加した後、温度は下がり始めた。温度が35°Cに下がったとき、2-フェニルエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)2.2. 8 g (22. 6 mL, 1.20ミリモル) の添加を開始した。追加のチトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート(THF中0. 04M)0. 2mLを加えた。添加の間、温度は35°Cから40°Cに上昇した。添加が完了しそして温度が下がり始めると、チトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート(THF中0. 04M)0. 2mLを加え、そしてエトキシトリエチレンジリコールメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)14. 8 g (60. 1ミリモル)を徐々に追加した。 ^{1}H -n.m.rによる溶液のアリクオートの分析は、複数モノマーが存在しないことを示した。溶液を減圧下に回転蒸発器で濃縮させた。複数ポリマーを真空オープン内で80°Cで4時間乾燥して、赤外(ジメチルアミノエチルメタクリレート[3.0. 7モル%]- α -メチルメタクリレート[2.0. 3モル%]- β -フェニルエチルメタクリレート[3.2. 6モル%]- β -エトキシトリエチレングリコールメタクリレート[1.8. 3モル%])1.64gを得た。

三

ホリ（メタクリル酸 [2,2-モルタル] - b - 2-アセニルエチルメタクリレート [5,5-モルタル] - b - エトキシシリトリエチレングリコールメタク

M) 0.25mLを加えて重合の完了を確認した。¹H-NMRによる溶液のアリクオートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ボリ(トリメチルシリルメタクリレート[5.7モル%]-ヒドロキシエニルエチルメタクリレート[2.9モル%]-ヒドロキシエチルメタクリレート[1.7モル%])の粘性溶媒に、THF 5.0mL及びジクロロ酢酸の水性メタノール中の0.5摩量%溶液(ジクロロ酢酸7.5mL、メタノール10.30mL及び水47.0mLから製造した)7.0mLを加えた。得られる混合物を4時間攪拌後して減圧下に回転蒸発器で蒸発させた。残留ボリマーを真空オーブン内で80℃で4時間乾燥して、ボリ(メタクリル酸[5.7モル%]-ヒドロキシエニルエチルメタクリレート[2.9モル%]-ヒドロキシエチルメタクリレート[1.7モル%])4.6.5gを得た。生成物の¹H-NMR分析はトリメチルシリルエステル基が残っていないことを示した。

卷之三

ボリ（ジメチルアミノエチルメタクリレート [30.7モル%] ~
セオ-メチルメタクリレート [20.3モル%] ~ヒ-2-フェニルエ
チルメタクリレート [32.6モル%] ~D-エトキシトリエチレンダ
リコールメタクリレート [16.3モル%])

THF 120 mL 中の 1-メトキシ-1-トリメチルシリキシ-2-メチル-1-ブロベン 2, 61 g (3. 03 mL, 1. 5 ミリモル) 及び テトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート (THF 中の 0. 04 M) 0. 2 mL の溶液に、ジメチルアミノエチルメタクリレート (アルゴン下に被覆性アルミニウムカラムに通すことにより精製した) 1. 0

リレート [25モル%] の製造

THF 30 mL 中の 1-メトキシ-1-エトミチルシロキシ-2-メチル-1-ブロベン 3.48 g (4.04 mL, 20 ミリモル) 及びチトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート (THF 中の 0.04 M) 0.2 mL の溶液に、トリエチルシリルメタクリレート 1.5.9 g (1.8 mL, 1.00 ミリモル) を添加した。添加の間、反応混合物の濃度はゆっくりと 3% で上昇し、その間にチトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート (THF 中 0.04 M) 0.2 mL を 4 回加えた。モノマーのすべてを加えた後濃度は 4.4% で上昇し続けた。濃度が下がり始めると、THF 5.0 mL を加えそして 2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン下に導基性アルミニナのカラムに通すことにより精製した) 3.8.1 g (37.7 mL, 26.0 ミリモル) の添加を開始した。添加が完了後そして濃度が下がり始めると、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート (アルゴン下に導基性アルミニナのカラムに通すことにより精製した) 24.6 g (24.6 mL, 1.00 ミリモル) を添加漏斗から滴加した。¹H NMR による溶液のアリクートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ボリ(トリエチルシリルメタクリレート [25 モル%] ~ 6 ~ 2-フェニルエチルメタクリレート [5.0 モル%] ~ 6 ~ エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [25 モル%]) の溶液を、メタノール洗チラブチルアンモニウムフルオライドと共に 1.2 級精選液させた。真空中で回転蒸発器で蒸発させた後、残留ゼリマーを真空オーブン内で 60 °C で 48 時間に掛けて、ボリ(メタクリル酸 [25 モル%] ~ 6 ~ 2-フェニルエチルメタクリレート [5.0 モル%] ~ 6 ~ エトキシトリエチレ

グリコールメタクリレート [2.6モル%]) 5.8gを得た。生成物の¹H-NMR分析はトリメチルシリルエステル基が残っていないことを示した。

実施例6の方法に従って製造された追加のABCトリブロックポリマーには、下記のものが含まれる。

ポリ(-2-エトキシドロキシエチルイソブチレート(メトキシポリエチレンジリコール4.0Dメタクリレート[4.1, 7モル%] -b-2-フェニルエチルメタクリレート[4.1, 7モル%] -b-エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート[1.6, 6モル%]))。ヒドロキシエチルイソブチレート末液基は、開始剤3-トリメチルシロキシ-1-(2-トリメチルシロキシエトキシ)-2-メチル-1-ブロベンを使用し、残いてメタノールにより保護基を除去することにより導入された。

ポリ(メタクリル酸[4.8モル%] -b-2-フェニルエチルメタクリレート[3.7モル%] -b-2-ヒドロキシエチルメタクリレート[1.8モル%])。[2-ヒドロキシエチルメタクリレートは保護されたモノマー、2-トリメチルシロキシエチルメタクリレートとして収められた。]

ポリ(メタクリル酸[4.8モル%] -b-2-フェニルエチルメタクリレート[3.7モル%] -b-2-エトキシエチルメタクリレート[1.5モル%])。

ポリ(メタクリル酸[4.1, 8モル%] -b-ベンジルメタクリレート[2.2, 6モル%] -c-0-メチルメタクリレート[2.2, 6モル%] -b-エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート[1.2, 9モル%

添加した後、温度は下がり始めた。温度が3.0℃に下がったとき、2-フェニルエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 1.4, 1g (1.4, 2mL, 7.5ミリモル) 及びトリメチルシリルメタクリレート 7, 1g (8, 1mL, 4.5ミリモル) の添加を開始した。追加のテトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート(THF中0, 0.4M) 2mLを、添加期間中8回に分けて加えた。添加が完了しをして温度が下がり始めると、エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 1.4, 8g (1.4, 8mL, 50, 1ミリモル) を添加漏斗から添加した。わずかの温度変化が観られたので、追加のテトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート(THF中0, 0.4M) 0, 6mLを3回に分けて加えて収集の完成を確認した。¹H-NMRによる溶液のアリクォートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート[3.0, 7モル%] -c-0-メチルメタクリレート[2.0, 6モル%] -b-2-フェニルエチルメタクリレート[2.0, 3モル%] -c-0-トリメチルシリルメタクリレート[1.2, 3モル%] -b-エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート[1.6, 3モル%])の粘度浓度に、THF 5.0mL及びジクロロ酢酸0, 0.2g (0, 0.5ミリモル) を含有するメタノール1.1mLを加入了。得られる混合物を4時間達成しそして減圧下で回転蒸発器で蒸発させた。残留ポリマーを真空オーブン内で80℃で48時間乾燥して、ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート[3.0, 7モル%] -c-0-メチルメタクリレート[2.0, 3モル%] -b-2-フェニルエチルメタクリレート[2.0,

3モル%])。

ポリ(メタクリル酸[4.8モル%] -b-ベンジルメタクリレート[3.7モル%] -b-エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート[1.5モル%])。

ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート[3.0, 3モル%] -b-2-フェニルエチルメタクリレート[2.0, 3モル%] -b-メタクリル酸[2.0, 3モル%])。

実施例7

ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート[3.0, 7モル%] -c-0-メチルメタクリレート[2.0, 3モル%] -b-2-フェニルエチルメタクリレート[2.0, 3モル%] -c-0-メタクリル酸[1.2, 3モル%] -b-エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート[1.6, 3モル%])。

THF 6.0mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-ブロベン2, 61g (8, 0.8mL, 1.5ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート(THF中0, 0.4M) 0, 2mLの浴槽に、ジメチルアミノエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 1.7, 7g (1.8, 0mL, 11.3ミリモル) 及びメチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 7, 5g (8, 0mL, 74, 8ミリモル) の混合物を添加した。添加の間、反応混合物の温度は2.8℃から3.0℃に上昇した。テトラブチルアンモニウムビアセテートヘキサハイドレート(THF中0, 0.4M) 0, 2mLを加えると、温度は4.2℃に上昇した。モノマーのすべてを

3モル%] -c-0-メタクリル酸[1.2, 3モル%] -b-エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート[1.6, 3モル%]) 5.8gを得た。生成物の¹H-NMR分析は、トリメチルシリルエステル基が残っていないことを示した。

実施例8

ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート[2.8, 3モル%] -c-0-メチルメタクリレート[1.8, 8モル%] -b-2-フェニルエチルメタクリレート[3.7, 8モル%] -b-エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート[1.5, 1モル%])。

THF 4.00mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-ブロベン1.5, 7g (1.8, 2mL, 90, 2ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムビアセテート(プロピレンカーボネート中0, 1M) 0, 3mLの浴槽に、ジメチルアミノエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 1.06g (1.14mL, 6.77ミリモル) 及びメチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 4.5g (4.8, 1mL, 4.50ミリモル) の混合物を添加した。モノマーのすべてを添加しをして温度が下がり始めた後、2-フェニルエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 1.72g (1.70mL, 9.03ミリモル) の添加を開始した。添加が完了しして温度が下がり始めると、エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 8.8, 7g (8.8, 7mL, 36.0ミリモル) を添加漏斗から添加した。¹H-NMRによる溶液のアリクォートの分析は、

残留モノマーが存在しないことを示した。溶液を真空中で蒸発させて、ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート [2.8, 3モル%] ~コ-メチルメタクリレート [1.8, 8モル%] ~b~2-フェニルエチルメタクリレート [3.7モル%] ~b~エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [1.5, 1モル%]) 45.6gを得た。GPC: Mn = 6240, Mw = 7770, Mn/Mw = 1.24。

実験例2

ポリ(メタクリル酸 [4.8モル%] ~b~2-フェニルエチルメタクリレート [3.7モル%] ~b~エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [1.5モル%]) の製造

THF 300mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシリルシロキシ-2-メチル-1-ブロベン 22.6g (26.2mL, 13.0ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムビアセテート (プロピレンカーボネート中の0.1M) 0.3mLの溶液に、トリメチルシリルメタクリレート 2.68g (3.04mL, 1.68ミリモル) を添加した。添加の間、反応混合物の濃度はゆっくりと5.0%に上昇した。混合の速度を増加させるために、テトラブチルアンモニウムビアセテート (プロピレンカーボネート中の0.1M) 1.5mLを7回に分けて加えた。モノマーのすべてを加えた後、濃度は下がり始め、そして溶液を遅々と上昇した。2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 24.8g (24.5mL, 1.3モル) の溶液を開始した。追加のテトラブチルアンモニウムビアセテート (プロピレンカーボネート中の0.1M) 0.6mLを加えた。添加の間濃度は4.8%に上昇した。添加が完了し、そして濃度が下がり始めると、

メチル-1-ブロベン 1.57g (1.82mL, 9.92ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムビアセテート (プロピレンカーボネート中の0.1M) 0.2mLの溶液に、ジメチルアミノエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 5.7g (6.1mL, 8.6, 2ミリモル) を添加した。モノマーのすべてを加え、そして濃度が下がり始めた後、2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 1.7, 2g (1.7mL, 9.0, 2.5ミリモル) の添加を開始した。添加が完了し、そして濃度が下がり始めると、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 2.8, 8g (2.8, 8mL, 11.6, 2.5ミリモル) を添加瓶から滴加した。¹H-NMRによる溶液のアリクオートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。溶液を減圧下に蒸発して、ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート [1.4, 9モル%] ~b~2-フェニルエチルメタクリレート [3.7, 1モル%] ~b~エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [1.5モル%]) 51.5gを得た。生成物の¹H-NMR分析はトリメチルシリルエスチル基が残っていないことを示した。

実験例3

ポリ- α -2- β -ヒドロキシエチルイソブチレート(メトキシポリエチレングリコールメタクリレート4.00 [3.6, 3モル%] ~b~2-フェニルエチルメタクリレート [4.5, 5モル%] ~b~エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [1.6, 2モル%]) の製造

THF 50mL中の1-(2-トリメチルシリロキシエチル)-1-ブロベン 2.4g (8.69mL, 1.84モル) 及びテトラブチルアンモニウムビアセテート (プロピレンカーボネート中の0.1M) 0.15mLを加え、そしてエトキシトリエチレングリコールメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 1.28g (1.28mL, 0.52モル) を添加瓶から滴加した。遅かな濃度変化が観られたので、追加のテトラブチルアンモニウムビアセテート (プロピレンカーボネート中の0.1M) 0.15mLを加えて混合の完了を確認した。¹H-NMRによる溶液のアリクオートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ポリ(トリメチルシリルメタクリレート [4.8モル%] ~b~2-フェニルエチルメタクリレート [3.7モル%] ~b~エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [1.5モル%]) の溶液に、メタノール中の0.03Mテトラブチルアンモニウムフルオライドトリハイドレート 2.50mLを加えた。得られる混合物を15時間還流し、そして減圧下回転蒸発器で蒸発させた。残留ポリマーを真空オーブン中で4.8時間乾燥して、ポリ(メタクリル酸 [4.8モル%] ~b~2-フェニルエチルメタクリレート [3.7モル%] ~b~エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [1.5モル%]) 51.5gを得た。生成物の¹H-NMR分析はトリメチルシリルエスチル基が残っていないことを示した。

溶液を3.1で冷却し、テトラブチルアンモニウムビアセテート (プロピレンカーボネート中の0.1M) 0.15mLを加え、そしてエトキシトリエチレングリコールメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 1.28g (1.28mL, 0.52モル) を添加瓶から滴加した。遅かな濃度変化が観られたので、追加のテトラブチルアンモニウムビアセテート (プロピレンカーボネート中の0.1M) 0.15mLを加えて混合の完了を確認した。¹H-NMRによる溶液のアリクオートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ポリ(トリメチルシリルメタクリレート [4.8モル%] ~b~2-フェニルエチルメタクリレート [3.7モル%] ~b~エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [1.5モル%]) の溶液に、メタノール中の0.03Mテトラブチルアンモニウムフルオライドトリハイドレート 2.50mLを加えた。得られる混合物を15時間還流し、そして減圧下回転蒸発器で蒸発させた。残留ポリマーを真空オーブン中で4.8時間乾燥して、ポリ(メタクリル酸 [4.8モル%] ~b~2-フェニルエチルメタクリレート [3.7モル%] ~b~エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [1.5モル%]) 51.5gを得た。生成物の¹H-NMR分析はトリメチルシリルエスチル基が残っていないことを示した。

実験例4

ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート [1.4, 9モル%] ~b~2-フェニルエチルメタクリレート [3.7, 1モル%] ~b~エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [4.8モル%])

THF 150mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシリルシロキシ-2-

メチル-1-ブロベン 1.57g (1.82mL, 9.92ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムビアセテート (プロピレンカーボネート中の0.1M) 1.8mLの溶液に、メトキシポリエチレングリコール4.00メタクリレート (ベンシルパニア剤、ワーリントンのポリサイエンシズ、インローがレーテッドから入手し、7日間もふるい上に貯蔵した) 3.1, 9.9g (6.8, 3.5ミリモル) を添加した。添加の間、濃度は4.0, 8%に上昇した。濃度が2.7, 1%に落ちたとき、2-フェニルエチルメタクリレート (塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 1.9, 1.3g (8.6, 1.7ミリモル) の添加を開始した。添加の間、濃度は5.9, 8%に上昇した。濃度が3.1, 9%に落ちたとき、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート (4人ふるい上に7日間貯蔵した) 8.5.9g (3.4, 2.8ミリモル) の添加を開始した。添加の間、濃度は4.1, 9%に上昇した。¹H-NMRによる溶液のアリクオートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。

ポリ- α -2- β -ヒドロキシエチルイソブチレート(メトキシポリエチレングリコールメタクリレート4.00 [3.6, 3モル%] ~b~2-フェニルエチルメタクリレート [4.5, 5モル%] ~b~エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [1.6, 2モル%]) をヘキサンからの沈殿により単離し、次いで真空オーブン中5.0℃で7.2時間乾燥して、生成物3.7, 7.4gを得た。

実験例5

ポリ(メタクリル酸 [4.8モル%] ~b~2-フェニルエチルメタクリレート [3.0モル%] ~b~2-ジメチルアミノエチルメタクリレート [7.0モル%] ~b~エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [1.5モル%]) の製造

TNF 4.0 mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシリキシ-2-メチル-1-プロパン2.82 g (2.93 mL, 1.4, 5ミリモル) 及びトリラブチルアンモニウムビアセテート (プロピレンカーボネット中0.1M) 0.5mLの溶液に、トリメチルシリルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカタムに通すことにより精製した) 2.9, 8 g (3.7 mL, 1.88ミリモル) を添加した。添加の間、反応混合物の濃度は2.6°Cから3.2°Cに上昇した。追加の純粋溶媒0.5mLを加えると、濃度は5.0°Cに上昇した。濃度が3.6°Cに下がったとき、2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカタムに通すことにより精製した) 2.2, 0 g (2.1, 8mL, 1.16ミリモル) 及び2-ジメチルアミノエチルメタクリレート (塗壁により精製した) 4.6 g (4.9mL, 2.9ミリモル) の混合物の添加を開始した。追加の純粋溶媒0.5mLを加えそして濃度は3.4°Cから3.6°Cにゆっくりと上昇した。30分の間に、濃度は3.0°Cに下がった。次いで、エトキシリエチレングリコールメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカタムに通すことにより精製した) 1.4, 5 g (1.4, 5mL, 5.6, 2ミリモル) を添加瓶から滴加した。追加の純粋溶媒0.5mLを加えそして40分の間に濃度は3.2°Cに上昇し、次いで塗壁にて下がった。¹H NMRによる濃度のアリクオートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ポリ (トリメチルシリルメタクリレート [4.8モル%] - b - 2-フェニルエチルメタクリレート [2.0モル%] - c - 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート [7モル%] - d - エトキシリエチレングリコールメタクリレート [1.5モル%]) の溶液を、0.03Mメタノール性トリラブチルアンモニウムフルオラ

イド4.5mlとして処理しそして8時間加熱煮沸した。溶液を減圧下に回転蒸発器で蒸発させた。残留ポリマーを真空オーブン内で24時間乾燥して、ポリ (メタクリル酸 [4.8モル%] - b - 2-フェニルエチルメタクリレート [2.0モル%] - c - 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート [7モル%] - d - エトキシリエチレングリコールメタクリレート [1.5モル%]) 5.9gを得た。生成物の¹H NMR分析はトリメチルシリルエステル基が残っていないことを示した。

実施例1.3

ポリ (ジメチルアミノエチルメタクリレート [2.8, 3モル%] - c - ドラームメタクリレート [1.8, 8モル%] - b - 2-フェニルエチルメタクリレート [3.7, 8モル%] - d - エトキシリエチレングリコールメタクリレート [1.5, 1モル%]) を使用する顔料分散液の製造

下記の手順により黒色顔料分散液を製造した。

| 成分 | 量 (質量部) |
|-------------------|---------|
| FW1.8、カーボンブロッカ | 40.0 |
| 顔料 (デグサ社、07041 | |
| ニュージャージー州、アレンダル) | |
| 実施例1で得られたポリマー | 133.3 |
| (1.5%溶液、リン酸で中和した) | |
| 脱イオン水 | 226.7 |
| 合計 | 400.0 |

上記の成分を、塊 (14mpa) 又は乾燥した凝聚体 (dry-clump) が見られなくなるまで紙的搅拌によりプラスチックビーカー

中に予備混合した。混合物を、ミクロ分散化器 (マサチューセッツ州ワスアのミクロフルイディックス社) において約10,000pslの液体圧下に相互作用室に5回通すことにより分散させた。得られる顔料分散液は、1.0%の顔料濃度を有しており、ブルックハーベンB1-90粒径測定器 (particle size) により決定して117 nmの平均粒径 (average particle size) を有していた。最終pHは4.0であった。

実施例1.4

ポリ (メタクリル酸 [4.8モル%] - b - 2-フェニルエチルメタクリレート [3.7モル%] - d - エトキシリエチレングリコールメタクリレート [1.5モル%]) を使用する顔料分散液の製造

下記の手順により黒色顔料分散液を製造した。

| 成分 | 量 (質量部) |
|-----------------------|---------|
| FW1.8、カーボンブロッカ | 200 |
| 顔料 (デグサ社、07041 | |
| ニュージャージー州、アレンダル) | |
| 実施例1で得られたポリマー | 133.3 |
| (1.0%溶液、KOHで8.0%中和した) | 1,000 |
| 脱イオン水 | 800 |
| 合計 | 2,000 |

上記の成分を予備混合しそして実施例1.1に記載の如くして分散させ、ブルックハーベンB1-90粒径測定器により決定して114 nmの平均粒径を有する1.0%顔料分散液を得た。最終pHは7.0であっ

た。

本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、多くの異なる様様が実施されうるので、本発明は開示された特定の態様に限定されるものではなく、請求の範囲によって定められるものであることを理解されるべきである。

国際調査報告

PCT/US 93/01277

| | |
|--|---|
| SEARCHED SEARCHED FOR DOCUMENTS OF WHICH INFORMATION HAS BEEN MADE AVAILABLE IN THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT OR IN ANOTHER DOCUMENT PREPARED BY THE EXAMINER Ref. no. 8 EP/A2932900; CORRECTSY/93 | |
| EXAMINEUR AVANTAGE | |
| SEARCHED AND SEARCHED AGAINST Classification names | |
| Int'l Cl. 5 | C08F |
| PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES POLYURIDYLIC ACIDES ET DES AUTRES SUBSTANCES DU GROUPE DES POLYURIDYLIC ACIDES | |
| INT'L DOCUMENTS SEARCHED IN THE EXAMINER'S OFFICE | |
| Object(s) of invention, if any, mentioned, with indication of the date of filing or priority: | |
| A | EP-A-0 408 429 (MORSELSKI SA) 16 January 1991 claims in the application see page 6, line 5 - line 10; claim 1 ----- EP-A-0 442 880 (ATOSCIEN) 21 August 1991 see claims 1-3 ----- |
| List of references or other documents: | |
| <ul style="list-style-type: none"> -1- Patent application or other document: EP-A-0 408 429 (MORSELSKI SA) 16 January 1991 claims in the application see page 6, line 5 - line 10; claim 1 ----- -2- Patent application or other document: EP-A-0 442 880 (ATOSCIEN) 21 August 1991 see claims 1-3 ----- | |
| CC: ATTACHE | |
| Date of filing or the international search report: 16 APRIL 1993 | |
| International search report: EUROPEAN PATENT OFFICE GLUCONIN J.F.M. | |

国際調査報告

US 93/01277
SA 7041R

Only issues from the prior art which pertains to an patent application cited in the International Search Report are shown.
The reference can be referred to the European Patent Office, 207 Rue de la
Comptoir Poste Central 1000 Brussels for their performance which are usually given for the purpose of information. 16/04/93

| Patent application referred to in search report | Priority date year | Publication date month/year | Publication date month/year |
|--|-----------------------|---|--|
| EP-A-0 408 429 | 16-01-91 | 08-04-91 08-05-91 CA-1- 08-04-91 MO-1- 01-06-91 CA-1- 20-03-91 EP-1- 04-03-91 JP-1- 31-06-91 | 11-01-91 31-01-91 11-01-91 24-03-91 28-03-91 05-04-91 27-05-91 |
| EP-A-0 442 880 | 21-08-91 | 06-1- 01-02-94 | 22-08-91 |

フロントページの続き

(72)発明者 マ、シゴウーフワ

アメリカ合衆国ペンシルベニア州19317チ
ヤズフォード・コンステイテューションド
ライブ29